

JP00/01402

PCT/JP00/01402

08.03.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 28 APR 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 3月12日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第066542号

出 願 人

Applicant (s):

東洋鋼板株式会社

4

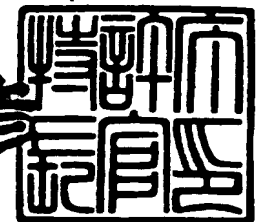
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 4月14日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3025799

【書類名】 特許願

【整理番号】 P1514

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B22F 5/00

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県下松市東豊井 1 3 0 2 番地 東洋鋼鋅株式会社下
松工場内

 【氏名】 佐藤 台三

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県下松市東豊井 1 3 0 2 番地 東洋鋼鋅株式会社下
松工場内

 【氏名】 上田 利行

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県下松市東豊井 1 3 0 2 番地 東洋鋼鋅株式会社下
松工場内

 【氏名】 青木 晋一

【特許出願人】

 【識別番号】 390003193

 【氏名又は名称】 東洋鋼鋅株式会社

 【代表者】 田辺 博一

【代理人】

 【識別番号】 100100103

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 太田 明男

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 017385

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708037

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シャドウマスク用素材、その製造方法、シャドウマスク及び受像管

【特許請求の範囲】

【請求項1】 成分が、 $N \leq 0.0030$ 重量%、 $B: 5 \text{ ppm} \leq B-11 / 14 \times N \leq 30 \text{ ppm}$ の関係で含有されており、残部がFeおよび不可避免的不純物からなるシャドウマスク用素材。

【請求項2】 成分が、 $C \leq 0.0008$ 重量%、 $Si \leq 0.03$ 重量%、 $Mn: 0.1 \sim 0.5$ 重量%、 $P \leq 0.02$ 重量%、 $S \leq 0.02$ 重量%、 $Al: 0.01 \sim 0.07$ 重量%、 $N \leq 0.0030$ 重量%、 $B: 5 \text{ ppm} \leq B-11 / 14 \times N \leq 30 \text{ ppm}$ の関係で含有されており、残部がFeおよび不可避免的不純物からなるシャドウマスク用素材。

【請求項3】 成分が、 $N \leq 0.0030$ 重量%、 $B: 5 \text{ ppm} \leq B-11 / 14 \times N \leq 30 \text{ ppm}$ の関係で含有されており、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる鋼片を、熱間仕上げ圧延を Ar_3 点以上にし、巻き取り温度を $540 \sim 680^\circ\text{C}$ で熱間圧延し、酸洗後、冷間圧延し、その後連続焼鈍工程にて、残存C量を 0.0008 重量%以下にすることを特徴とするシャドウマスク用素材の製造方法。

【請求項4】 成分が、 $C \leq 0.0008$ 重量%、 $Si \leq 0.03$ 重量%、 $Mn: 0.1 \sim 0.5$ 重量%、 $P \leq 0.02$ 重量%、 $S \leq 0.02$ 重量%、 $Al: 0.01 \sim 0.07$ 重量%、 $N \leq 0.0030$ 重量%、 $B: 5 \text{ ppm} \leq B-11 / 14 \times N \leq 30 \text{ ppm}$ の関係で含有されており、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる鋼片を、熱間仕上げ圧延を Ar_3 点以上にし、巻き取り温度を $540 \sim 680^\circ\text{C}$ で熱間圧延し、酸洗後、冷間圧延し、その後連続焼鈍工程にて、残存C量を 0.0008 重量%以下にすることを特徴とするシャドウマスク用素材の製造方法。

【請求項5】 請求項1又は2の素材を用いたシャドウマスク。

【請求項6】 請求項5のシャドウマスクを組み込んだ受像管。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はカラー受像管に用いられるシャドウマスクに使用するシャドウマスク用素材である冷延鋼板、その製造方法、その冷延鋼板を用いたシャドウマスク及びそのシャドウマスクを組み込んだ受像管に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

シャドウマスク用の素材である冷延鋼板は、従来下記の製造工程にて製造されてきた。すなわち鉄鋼メーカーにて製造された低炭素鋼を、酸洗、冷間圧延し、所定の板厚としたのち、脱脂後箱型焼鈍炉にて湿水雰囲気中で脱炭焼鈍を施され、その後、必要に応じて2次冷間圧延により、最終製品の厚みとしてきた。

【0003】

この製造方法で製造された冷延鋼板は、エッチングメーカーにてフォトリソグラフィ後、焼鈍、プレス、黒化処理された後、受像管に組み込まれる。この工程において、元の冷延鋼板中のCが十分に脱炭されていない場合、エッチング不良やプレス成形不良を引き起こす原因となるため、脱炭焼鈍後のC量は、0.0015%以下、望ましくは0.0008%とすることが不可欠とされてきた。

上記のようなエッチング、プレス成形といった製造工程により製造されるシャドウマスク用冷延鋼板には、近年受像管への高品位画面のニーズが強く、高精細度化の要求が増加しており、従来より更に安定したエッチング性、プレス成形性が求められてきている。

従来より、上記のような問題を解決する手段として、特開昭56-139624号公報、特開平2-61029号公報、特開平8-269627号公報が提案されている。上記公報には、鋼成分や焼鈍条件の規制等が記述されているが、近年の高精細度化に対し安定したエッチング性、プレス成形性を満たすには未だ不十分であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決し、コイル内で均一で優れた

エッチング性、プレス成形性を有するシャドウマスク用素材、その製造方法、その冷延鋼板を用いたシャドウマスク及びそのシャドウマスクを組み込んだ受像管を提供することを課題とするものである。

【0005】

【課題解決のための手段】

本発明のシャドウマスク用素材は、成分が、 $N \leq 0.0030$ 重量%、 $B: 5 \text{ ppm} \leq B - 11 / 14 \times N \leq 30 \text{ ppm}$ の関係で含有されており、残部がFeおよび不可避的不純物からなることを特徴とする。

本発明のシャドウマスク用素材は、成分が、 $C \leq 0.0008$ 重量%、 $Si \leq 0.03$ 重量%、 $Mn: 0.1 \sim 0.5$ 重量%、 $P \leq 0.02$ 重量%、 $S \leq 0.02$ 重量%、 $Al: 0.01 \sim 0.07$ 重量%、 $N \leq 0.0030$ 重量%、 $B: 5 \text{ ppm} \leq B - 11 / 14 \times N \leq 30 \text{ ppm}$ の関係で含有されており、残部がFeおよび不可避的不純物からなることを特徴とする。

本発明のシャドウマスク用素材の製造方法は、成分が、 $N \leq 0.0030$ 重量%、 $B: 5 \text{ ppm} \leq B - 11 / 14 \times N \leq 30 \text{ ppm}$ の関係で含有されており、残部がFeおよび不可避的不純物からなる鋼片を、熱間仕上げ圧延を A_r_3 点以上にし、巻き取り温度を $540 \sim 680^\circ\text{C}$ で熱間圧延し、酸洗後、冷間圧延し、その後連続焼鈍工程にて、残存C量を 0.0008 重量%以下にすることを特徴とする。

【0006】

本発明のシャドウマスク用素材の製造方法は、成分が、 $C \leq 0.0008$ 重量%、 $Si \leq 0.03$ 重量%、 $Mn: 0.1 \sim 0.5$ 重量%、 $P \leq 0.02$ 重量%、 $S \leq 0.02$ 重量%、 $Al: 0.01 \sim 0.07$ 重量%、 $N \leq 0.0030$ 重量%、 $B: 5 \text{ ppm} \leq B - 11 / 14 \times N \leq 30 \text{ ppm}$ の関係で含有されており、残部がFeおよび不可避的不純物からなる鋼片を、熱間仕上げ圧延を A_r_3 点以上にし、巻き取り温度を $540 \sim 680^\circ\text{C}$ で熱間圧延し、酸洗後、冷間圧延し、その後連続焼鈍工程にて、残存C量を 0.0008 重量%以下にすることを特徴とする。

本発明のシャドウマスクは、前記シャドウマスク素材を用いたことを特徴とす

る。

本発明の受像管は、前記シャドウマスクを組み込んだことを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】

熱延鋼板の成分として次のものが好ましい。

$N \leq 0.0030$ 重量%、 $B: 5 \text{ ppm} \leq B - 11 / 14 \times N \leq 30 \text{ ppm}$ の関係で含有されており、残部が Fe および不可避免的不純物からなる鋼片であることが望ましい。

$N: \leq 0.0030$ 重量%

鋼中の N は、Al とで窒化物をつくり、固溶 N を減少させ、時効性効果を低減するので少ない方が望ましい。また、シャドウマスク素材としてのプレス成形性を確保するためには、極力少なくする必要があるため上限を 0.0030 重量%とすることが望ましい。さらに望ましくは 0.0020 重量%以下である。

$B: 5 \text{ ppm} \leq B - 11 / 14 \times N \leq 30 \text{ ppm}$

鋼中の B は、薄鋼板の結晶粒を均一化させるのでシャドウマスク素材としてのエッチング性に優れた効果を有する。特に近年用いられている 0.1 mm ~ 0.2 mm 程度の板厚である極薄シャドウマスクでは添加の効果が著しい。

また、鋼中の B は、固溶 N を固定させるために有効な元素であるので添加することが望ましい。一方、過剰な B の添加は結晶粒を微細化させ、磁気特性を害するので一定の範囲であることが望ましい。

本発明においては、上記の式を満たす範囲で B を含有させることが望ましい。すなわち、B と N との関係がこの範囲内にあれば、図 1 に示すように、優れたエッチング性を示すことがわかる。さらに本発明においては、熱延鋼板の素材である鋼片成分として次のものを規制することが、近年用いられている 0.08 mm ~ 0.2 mm 程度の板厚のいわゆる極薄シャドウマスク用の素材として好ましい。

。

すなわち、 $C \leq 0.0030$ 重量%、 $Si \leq 0.03$ 重量%、 $Mn: 0.1 \sim 0.5$ 重量%、 $P \leq 0.02$ 重量%、 $S \leq 0.02$ 重量%、 $Al: 0.01 \sim 0.07$ 重量%、とすることである。以下にその規制理由を述べる。

C : $C \leq 0.0030$ 重量%

熱延鋼板中のC量は、脱炭を行う連続焼鈍工程に大きく影響し、0.0030重量%を超えると、連続焼鈍工程での脱炭が十分になされず、シャドウマスク素材に含有させる所定の0.0008重量%以下とするには、焼鈍温度のアップ、焼鈍時間の増加が必要となり、生産コスト上昇と生産性低下となるため、上限を0.0030重量%とすることが望ましい。さらに望ましくは、0.0020重量%以下である。

Si : $Si \leq 0.03$ 重量%

シャドウマスク素材中のSiは、受像管製造の際の黒化処理工程において黒化を阻害する元素であり、少ないほうが好ましいが、A1キルド鋼としては不可避免的に含有される元素であり、上限を0.03重量%とすることが好ましい。さらに好ましくは0.02重量%以下である。

Mn : 0.1~0.5 重量%

熱延鋼板中のMnは、不純物であるSによる熱延中の赤熱脆性を防止するために必要な成分であるので、本発明の極薄シャドウマスク素材は冷間圧延時に割れを生じやすいので積極的に所定量添加することが好ましい。この効果は0.1重量%以上の添加が好ましいが、より好ましくは0.2重量%以上である。さらに好ましくは0.25重量%以上である。

一方、0.6%を超えると成形性を劣化させることから、0.5重量%とすることが好ましい。より好ましくは0.4重量%以下である。さらに好ましくは0.35重量%以下である。

P : ≤ 0.02 重量%

シャドウマスク素材中のPは、結晶粒を微細化するため磁気特性が悪くなり、少ないほうが好ましい。特に本発明の極薄シャドウマスク素材はこの効果が著しく0.02%重量%以下が好ましい。

S : ≤ 0.02 重量%

熱延鋼板中のSは、不可避免的に含有される元素であり、熱延中の赤熱脆性を生じる不純物成分であり、極力少ないことが望ましい。本発明の極薄シャドウマスク素材は冷間圧延時に割れを生じやすいので積極的に排除することが好ましい。

この効果は0.02重量%以下にするのが好ましいが、より好ましくは0.015重量%以下である。さらに好ましくは0.01重量%以下である。

Al: 0.01~0.07重量%

熱延鋼板中のAlは、製鋼に際し、脱酸剤として鋼浴中に添加され、スラグとして除かれるが、添加量が少ないと安定した脱酸効果が得られない。また、Alは熱延中及び焼鈍中にAlNの窒化物を形成し、Nを固定し固溶Nによる時効を防止するため、積極的に添加することが好ましい。特に、本発明の極薄シャドウマスク素材は、素材中に酸化物のような不純物が含有されていると、冷間圧延時に割れを生じやすいので積極的に添加することが好ましい。この効果は0.01重量%以上添加するのが好ましい。より好ましくは0.015重量%以上である。さらに好ましくは0.02重量%以上である。

一方、0.07重量%を超えて添加しても効果が小さく、むしろ、過剰なAlによる再結晶温度上昇や介在物の増加を招くため0.07重量%以下とすることが望ましい。より好ましくは0.05重量%以下である。さらに好ましくは0.04重量%以下である。

残部: 残部はFe及びエッチング性、プレス成形性を損なわない程度に不可避免的に含有される元素は規制しない。

【0008】

次に、本発明の極薄シャドウマスク素材の製造方法について説明する。スラブ加熱温度、熱間圧延条件は、本発明では特定するものではないが、スラブ加熱温度は、1100℃より低いと熱間圧延性が悪化し、熱間圧延温度を確保する観点からも1100℃より高くすることが望ましい。一方、スラブ加熱温度が高すぎると窒化物の分解、再固溶を促進してしまうので、1220℃を超えないことが望ましい。

熱間圧延仕上げ温度を A_{r3} 点以下にすると、熱延板の結晶組織が混粒化するとともに粗大化し、エッチング性、プレス成形性も劣化するので熱間圧延仕上げ温度は A_{r3} 点以上とすることが望ましい。

巻取温度は、熱延時のコイル幅方向および長手方向の品質安定性を考慮して、下限を540℃とすることが望ましい。一方、680℃を超えると脱スケール性

が劣悪となるため、540～680℃の範囲とすることが望ましい。

【0009】

(酸洗、1次冷間圧延工程)

酸洗、1次冷間圧延のは通常行われる条件でよい。本発明の極薄シャドウマスク素材の脱炭焼鈍を効率良く行うには、1次冷間圧延後の板厚を、0.6mm以下とすることが望ましい。より好ましくは0.5mm以下とする。

【0010】

(連続焼鈍工程)

連続焼鈍工程は、本発明において重要な工程であり、板温度750℃以上、均熱時間60秒以上、焼鈍雰囲気の水素濃度0～75%、残りN₂ガスで、露点を-30～70℃で連続焼鈍を行うことが望ましい。

【0011】

(焼鈍温度)

焼鈍温度は、脱炭の効率とエッチング性を左右するものであり、750℃未満では、脱炭に長時間を要し、生産性が低下するばかりでなく、焼鈍後の再結晶組織にムラがあり、均一なエッチング性を得ることができない。したがって、焼鈍温度を750℃以上とすることが好ましい。

【0012】

(焼鈍時間)

焼鈍時間は60秒以上とすることが好ましい。60秒未満では、極薄シャドウマスク素材としての脱炭が不十分であり、目標とするC量を0.0008%以下とすることが困難である。上限は特に限定する必要はないが、生産性と粗大粒防止の観点から120秒以下が望ましい。

【0013】

(連続焼鈍雰囲気中の水素濃度及び露点)

連続焼鈍雰囲気の水素濃度を70%以下に保持すれば、極薄シャドウマスク素材のC量を0.0008%以下とすることができる。水素濃度が70%を超えても脱炭時間に差は無く、かえってコストアップとなるので、上限を70%とすることが好ましい。露点は、-30～70℃の範囲であれば、極薄シャドウマスク

素材のC量を0.0008%以下とすることができる。

【0014】

（焼鈍後の2次冷間圧延）

焼鈍後の2次冷間圧延の圧延率は、極薄シャドウマスク素材に必要な強度を付与するために41～90%とすることが好ましい。40%以下では必要とする強度が得られず、また91%以上では圧延回数が増え生産性が低下するため、上限を90%とすることが好ましい。2次冷間圧延で本発明の極薄シャドウマスク素材の最終厚みである、0.1～0.2の素材となる。

【0015】

【実施例】

以下、実施例にて本発明をさらに詳細に説明する。表1に示す化学成分をもつ鋼片を、熱間圧延にて2.3mmの熱延鋼板とし、酸洗後、冷間圧延し板厚が0.3mmの冷延板とした。その後連続焼鈍工程にて、種々の条件にて脱炭焼鈍を施した。表2に各焼鈍条件及び、焼鈍後の鋼中C量を示す。さらに冷間圧延により板厚0.1mmの極薄シャドウマスク素材を製造した。

【0016】

【表1】

鋼片の化学組成

鋼片 番号	化学組成（重量%）								
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	B	Fe
1	0.0021	0.03	0.36	0.017	0.017	0.041	0.0017	0.0021	残部
2	0.0021	0.02	0.22	0.017	0.018	0.045	0.0023	0.0030	残部
3	0.0024	0.02	0.30	0.010	0.016	0.048	0.0021	0.0021	残部
4	0.0018	0.03	0.33	0.013	0.012	0.051	0.0010	0.0013	残部

【0017】

【表 2】

実施例 または 比較例	鋼片 番号	焼鈍温度 (℃)	焼鈍時間 (秒)	水素濃度 (%)	露点 (℃)	焼鈍後 鋼中 C 量 (%)
実施例 1	1	760	60	5	20	0.0007
実施例 2	1	775	60	5	20	0.0006
実施例 3	1	800	60	50	-30	0.0005
実施例 4	2	775	60	5	20	0.0006
実施例 5	3	775	60	5	20	0.0006
実施例 6	4	775	60	5	20	0.0006
比較例 1	1	725	80	5	20	0.0011
比較例 2	1	760	30	5	20	0.0014
比較例 3	1	760	60	5	-40	0.0010

【0018】

次に、得られたシャドウマスク素材を用いたシャドウマスクについて説明する。シャドウマスク素材の両面に、水溶性カゼインレジストを塗布し、乾燥後、素材の両面のレジストを一对の表裏のパターンを描いたガラス乾板を用いて、レジストをパターンニングした。次いで、露光、硬膜処理、ベーキング処理を行い、その後、パターンニングされたレジストの両面に、液温 60℃、比重 4.8° Be の塩化第二鉄溶液をエッチング液としてスプレーから噴霧してエッチングを行った。エッチング後、水洗しアルカリ溶液によって、レジストを剥離し、洗浄、乾燥、乾燥してシャドウマスクを作製した。このときのエッチング性を評価した結果を図 1 に示す。縦軸にエッチング性をとり、横軸に B 量と N 量との関係式をとると、エッチング性は、B 量と N 量との関係が、 $5 \text{ ppm} \leq B - 11 / 14 \times N \leq 30 \text{ ppm}$ の範囲にある領域で優れているという結果になった。

図 1 でのエッチング性の評価は、エッチングで穿孔した穴の形状を下記の 3 段

階で行った。

評点3・・・優良：エッチング面から見たスロット穴の輪郭は実用上問題がなかった。

評点2・・・中間：エッチング面から見たスロット穴の輪郭は多少の凹凸があった。

評点1・・・劣：エッチング面から見たスロット穴の輪郭が変形していた。

次に、本発明の極薄シャドウマスクをフレーム枠に取り付け受像管に組み込んだ状態を説明する。本発明のシャドウマスクは、多少の張力を負荷された状態でフレーム枠に固着されることが望ましい。この固着方法は、様々の種類があるが、溶接法がもっともよく用いられている。固着に当たっては、まず、フレーム枠の上下のフレームの中心部を内側に強制的に若干たわませておき、この状態でシャドウマスクを固着する。そして、内側にたわませておいた上下のフレームを元に戻す（強制的な力を解放する）と、シャドウマスクに上下方向の張力が負荷された状態になる。

【0019】

また、上記のフレーム枠にシャドウマスクを固着するにあたって、上下方向に負荷させる張力よりも少ない張力を左右方向に負荷させることも好ましい。本発明の受像管は上下方向には強い張力を負荷させることが望ましい。上下方向に負荷させるだけでなく、左右方向に張力を負荷させると、上下方向に張力を付与したことによってシャドウマスクに生ずるしわの発生を防止できる。しかし、あまりに大きな張力をシャドウマスクの左右方向に負荷させることは、シャドウマスクに形成されているスロット穴の変形を招き好ましくない。

【0020】

【発明の効果】

C量が十分脱炭されない場合、シャドウマスクを製造する過程のエッチング工程にて、エッチングが不均一となり、エッチング穴形状の不揃い及び表面の凹凸が大きくなるため、C量は0.0008%以下としなければ、満足できるエッチング性が得られない。またC量が多いと、硬質となりプレス成形時に形状凍結性が悪くなるため、同様にC量は低くなかなければならない。

また図 1 に示すように、B は、N を固定し固溶 N の時効によるストレッチャースト
レイン発生を防止するためと、再結晶粒を均一化する作用があり、エッチング性
を安定する効果が大いいため必要量添加される。但し過剰の添加は、B による
結晶粒微細化による高質化及び磁気特性劣化を生じる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

エッチング性と、B 量と N 量との関係式との関係を示したグラフである。

【書類名】 図面

【図1】

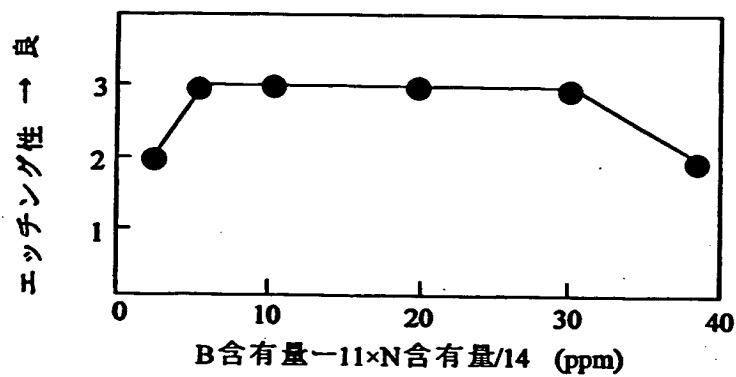


図 エッチング性と式 (B含有量-11×N含有量/14) の関係

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 コイル内で均一で優れたエッチング性、プレス成形性を有するシャドウマスク用素材、その製造方法、その冷延鋼板を用いたシャドウマスク及びそのシャドウマスクを組み込んだ受像管を提供する。

【解決手段】 成分が、 $C \leq 0.0008$ 重量%、 $Si \leq 0.03$ 重量%、 $Mn : 0.1 \sim 0.5$ 重量%、 $P \leq 0.02$ 重量%、 $S \leq 0.02$ 重量%、 $Al : 0.01 \sim 0.07$ 重量%、 $N \leq 0.0030$ 重量%、 $B : 5 \text{ ppm} \leq B - 11 / 14 \times N \leq 30 \text{ ppm}$ の関係で含有されており、残部が Fe および不可避的不純物からなるシャドウマスク用素材、その素材を用いたシャドウマスク及びそのシャドウマスクを組み込んだ受像管。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第066542号
受付番号	59900227951
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年 3月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 3月12日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[390003193]

1. 変更年月日 1990年10月11日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区霞が関1丁目4番3号
氏 名 東洋鋼鋳株式会社

2. 変更年月日 2000年 3月27日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区四番町2番地12
氏 名 東洋鋼鋳株式会社